

热喷涂锌铝合金超疏水涂层的制备及性能*

孙小东^{1,2} 刘刚² 李龙阳² 刘二勇² 陆文聪¹ 曾志翔² 乌学东²

1. 上海大学理学院 上海 200444

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201

摘要 用电弧喷涂技术在Q235钢板上喷涂锌铝合金涂层,用硬脂酸/乙醇的表面修饰技术在锌铝合金涂层表面构筑了一层超疏水膜。用接触角测量仪(OCA-20),扫描电子显微镜(SEM)和智能型傅立叶红外光谱仪(ATR)等手段表征了涂层修饰前后的润湿性、表面形貌以及化学结构,并用三电极体系电化学工作站(Solartron analytical)对硬脂酸表面修饰前后锌铝涂层进行了阻抗谱和极化测试。结果表明:热喷涂锌铝涂层具有微/纳复合结构,修饰前涂层表现为亲水性,因为金属涂层具有高表面能;经过硬脂酸表面修饰后涂层的静态接触角达到153.2°,滚动角小于10°;红外分析结果表明,锌铝涂层表面由大量的疏水性烷基长链组成,有超疏水作用;腐蚀测试结果表明,修饰处理能明显提高锌铝涂层的防腐蚀性。涂层表面形成的超疏水膜阻碍了界面电化学反应腐蚀产物的脱落与溶解,提高了电荷转移电阻,降低了电流腐蚀密度,从而提高了涂层的防腐蚀性。

关键词 材料失效与保护,热喷涂锌铝合金涂层,表面修饰,疏水机理,腐蚀行为

分类号 TG178

文章编号 1005-3093(2015)07-0523-06

Preparation and Properties of Superhydrophobized Sprayed Zn-Al Coating

SUN Xiaodong^{1,2} LIU Gang² LI Longyang² LIU Eryong² LU Wencong^{1**}ZENG Zhixiang^{2**} WU Xuedong²

1. College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China

2. Key Laboratory of Marine Materials and Application and Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China

*Supported by the National Basic Research Program of China No. 2014CB643302, National Natural Science Foundation of China No. 51335010, China Postdoctoral Science Foundation No. 2014M551784, the Foundation for Selected Postdoctoral Project of Zhejiang Province No. BSH1401040, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials Foundation No. 20141605, Zhejiang Provincial Innovation Team No. 2011R50006 and Ningbo Municipal Nature Science Foundation No. 2014A610010.

Manuscript received November 25, 2014; in revised form February 23, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)66132928-3513, (0574)86685036,

E-mail: wclu@shu.edu.cn, zengzhx@nimte.ac.cn

ABSTRACT A superhydrophobic ZnAl coating was prepared by the electric arc spraying technology and then surface modification by stearic acid/ethanol. The surface wettability, morphology and chemical structure of the ZnAl coating before and after modification were characterized by contact angle measurement (OCA-20), scanning electron microscope (SEM) and artificial FTIR spectrometer (ATR), respectively. The impedance spectrum and polarization curves of the coatings were measured by electrochemical workstation (Solartron Analytical) with three electrodes system. The results show that the as sprayed

* 国家重点基础研究发展计划2014CB643302、国家自然科学基金重点项目51335010、中国博士后科学基金2014M551784、浙江省博士后科研择优资助项目BSH1401040、金属强度国家重点实验室开放课题20141605、浙江省重点科技创新团队项目2011R50006和宁波市自然科学基金2014A610010资助。

2014年11月25日收到初稿;2015年2月23日收到修改稿。

本文联系人:陆文聪,教授;曾志翔,研究员

ZnAl coating consists of irregular micro- and nano-sized alloy particles and pores, and exhibits clear hydrophilicity, which may be ascribed to the high surface energy of metallic coating. After the surface modification with stearic acid, the static contact angle of the coating reached 153.8° with a rolling angle less than 10° , because there existed a large number of hydrophobic long alkyl chains on the surface of the modified ZnAl coating. In addition, the surface modification could significantly enhance the corrosion resistance of ZnAl coating due to that the thin hydrophobic film plays an important role in suppression of the fall off and dissolution of corrosion products on the ZnAl coating, leading to the increase of charge transfer resistance and the corrosion current density.

KEY WORDS materials failure and protection, thermal spraying Zn-Al coating, surface modification, hydrophobicity, corrosion behavior

自 20 世纪 90 年代 Barthlott & Neinhuis^[1]揭示了荷叶“自清洁”效应的奥秘以来,基于各种方法在各种基体上制备超疏水表面的研究很多,其关键点就是这种表面由微/纳复合结构组成或由低表面能物质修饰。例如, Bae 等^[2]用电火花线切割加工的方法在铝合金表面形成了双尺度正弦图案,水静态接触角高达 156° ,而接触角滞后小于 3° 。Liu 等^[3]用刻蚀铝箔片的方法在铝片表面生长出三羟铝石针状微纳米复合阵列结构,随后用硬脂酸修饰,其水静态接触角达到 167° ,滚动角为 3° 。Yu 等^[4]则用电化学方法在铜片表面沉积 Ni/P 涂层,这种涂层具有花蕊般微纳米结构,水静态接触角也达到了 155.5° ; Lee 等^[5]以聚碳酸酯为模板,用热压法在高密度聚苯乙烯膜表面形成纳米级圆柱状阵列结构,其水静态接触角达到 165° 。但是上述类似或不同的制备方法^[6-9]都有一个共同的不足:实验过程复杂、条件苛刻和难以工程化应用。作为一种表面强化技术,热喷涂不仅喷涂效率高,而且成本低,最重要的是可实现工程化应用。此外,热喷涂防腐涂层已广泛应用于现代化工业、生活中,并且人们对其防腐性能的研究已十分深入^[10-12],如电子行业铸管、停车场、桥梁以及海洋中钢结构件表面防护。在多种热喷涂防腐涂层的研究中,电弧喷涂锌铝合金以优异的长效防护能力和较低的成本得到了广泛的应用。因此,本文用高速电弧喷涂技术制备具有一定微纳形貌锌铝合金涂层,而后用硬脂酸在锌铝涂层上构筑超疏水表面^[13, 14],研究这种超疏水涂层的疏水机理以及疏水行为对锌铝涂层的腐蚀行为的影响。

1 实验方法

将块状 Q235 低碳钢($3.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$)样品分别用丙酮、乙醇、蒸馏水进行超声清洗,放入烘箱中干燥后进行喷砂处理,使其表面粗糙化。将处理好的样品固定于喷涂工装台上,用高速电弧喷涂设备(上海休玛 XM-400)在其表面喷涂一层锌铝涂层。将喷涂有锌铝涂层的低碳钢块浸入到 10 mmol/L 的硬脂酸乙醇溶液中,静置一定时间后加热温度为 50°C 。

最后将得到的修饰涂层依次用乙醇和蒸馏水清洗,干燥后进行测试。实验所用试剂均为分析纯。

用接触角测量仪(OCA20, Dataphysics, Germany)在室温下测量涂层修饰前后静态接触角,设置测量仪参数自动转动样品台测得滚动角,测量水滴为 $3\text{ }\mu\text{L}$;用智能型傅立叶红外光谱仪(ATR, Nicolet6700, America)表征经过硬脂酸修饰的涂层表面;用场发射扫描电镜(Quanta FEG250, FEI, America)观察涂层表面形貌;使用电化学工作站(Modulab ECS, Solartron Analytical)三电极体系进行电化学测试,将喷涂有锌铝涂层的低碳钢作为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,以 3.5% (质量分数)NaCl 溶液为腐蚀介质,分别测试涂层修饰前后的耐腐蚀性能。

2 结果和讨论

2.1 锌铝涂层的表面微织构和润湿性

电弧喷涂锌铝涂层的形貌及初始接触角测试结果,如图 1 所示。图 1a 中的电弧喷涂锌铝涂层表面形貌表明,电弧喷涂涂层表面具有微/纳复合结构。进一步放大后(图 1 左上插图)可以看出,这些微/纳复合结构主要由熔融的微/纳尺寸的颗粒状或棒状锌铝合金堆积而成。用接触角测量仪测得 $3\text{ }\mu\text{L}$ 水滴在其表面的接触角为 67.4° (图 1b),表现为亲水性。涂层表面的锌铝合金及其部分氧化物的高表面能,导致液滴易于铺展。

图 2 给出了经过硬脂酸乙醇溶液修饰后锌铝涂层的接触角与浸泡时间的关系图。由图 2 可见,锌铝涂层的接触角随着在硬脂酸乙醇溶液中浸泡时间延长而逐渐增大,浸泡时间超过 48 h 后接触角随时间的延长而减小。例如,当浸泡时间为 48 h 后表面得到最大接触角为 153.2° , 72 h 后接触角减小为 151° ,表明制备超疏水锌铝涂层适宜的浸泡时间为 48 h 。

用 SEM 分析经过硬脂酸乙醇溶液 48 h 修饰后的锌铝涂层表面形貌,如图 3a 所示。结果表明,修饰后的锌铝涂层表面生长出了微/纳米级花状结构,高倍 SEM 图表明每个花状结构是由若干花瓣组

成。接触角测试的结果为, 接触角为 153.2° (图 3b), 滚动角小于 10° 。这一结果表明, 经硬脂酸乙醇溶液改性后的锌铝涂层由原始的亲水性转变为疏水性, 进一步根据 Cassie-Baxter 方程

$$\cos \theta_c = f_s (\cos \theta_s + 1) - 1 \quad (1)$$

分析涂层的接触行为。式中 θ_c 为粗糙表面表观接触角, f_s 为水滴与固体的接触面占复合界面的面积分数, θ_s 为本征接触角。已知锌铝涂层磨光滑后接触角 $\theta_s = 86.3^\circ$, $\theta_c = 153.2^\circ$, 代入上式得 $f_s = 0.1009$ 。

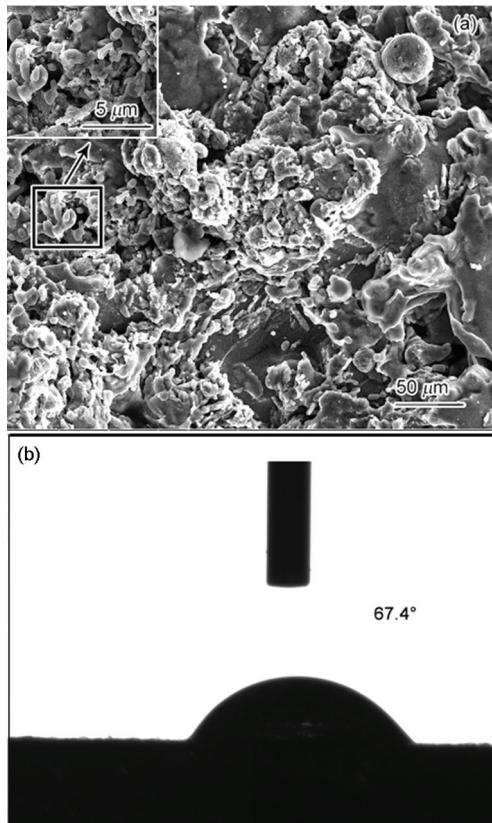


图 1 热喷涂锌铝涂层的形貌及其表观接触角
Fig.1 Morphology (a) and apparent contact angle (b) of as-sprayed Zn-Al coating

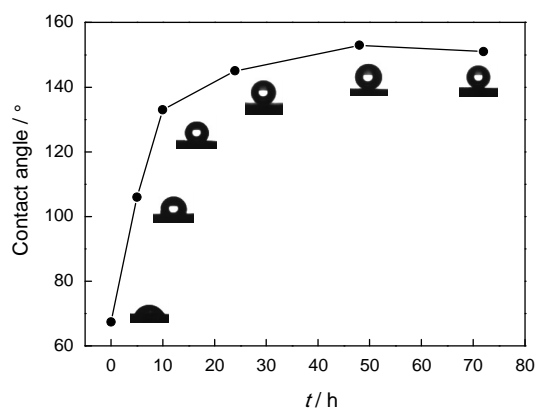


图 2 硬脂酸浸泡锌铝涂层的时间与接触角关系图
Fig.2 Relationship between water contact angle and processing time of ZnAl coating

这一结果表明, 水滴在经过硬脂酸修饰的锌铝涂层表面约 90% 是与空气接触的, 只有约 10% 与表面固体接触。

2.2 锌铝涂层表面的化学成分

硬脂酸修饰前后的锌铝涂层表面物相 XRD 分析结果, 如图 4 所示。由图 4 可见, 采用硬脂酸修饰前, 锌铝涂层主要由金属锌与金属铝相所组成; 经过

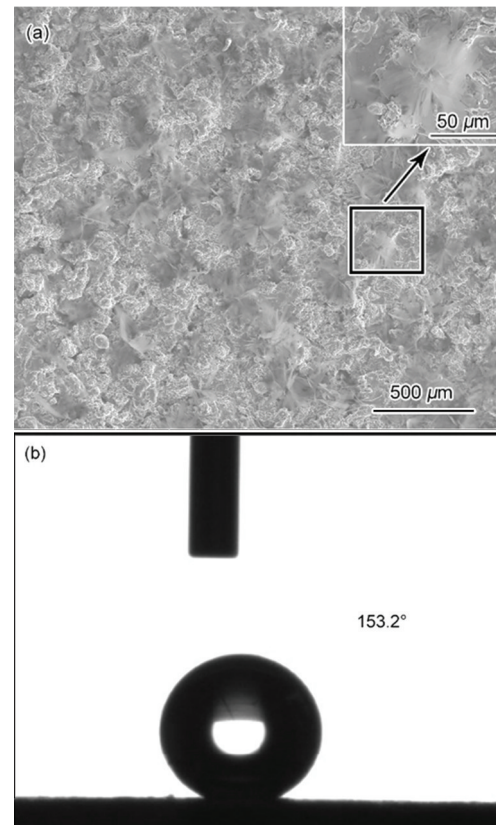


图 3 硬脂酸修饰后的锌铝涂层的表面形貌和表观接触角

Fig.3 Morphology (a) and apparent contact angle (b) of modified Zn-Al coating

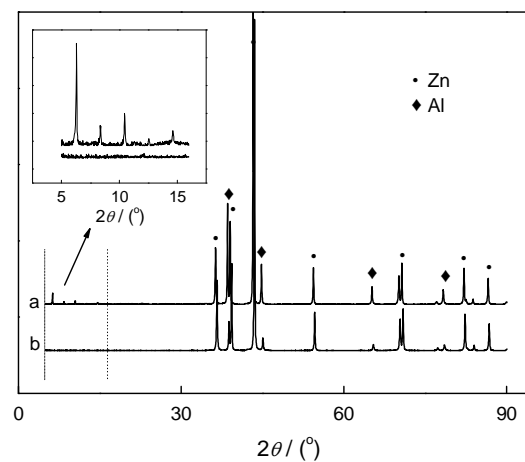


图 4 锌铝涂层修饰前与修饰后的 XRD 衍射图
Fig.4 XRD diffraction pattern of ZnAl coating after (a) and before modification (b)

表面修饰后锌铝涂层的衍射峰出现明显的变化,在 2θ 的 5° – 30° 范围内出现了明显的几个衍射峰,如左上放大图所示。经过硬脂酸修饰的锌铝涂层表面物相成分发生了变化,新出现的衍射峰为硬脂酸锌相^[15,16]。

锌铝涂层表面的化学成分红外光谱测试结果,如图5所示。硬脂酸的红外光谱图表明,在 2918 cm^{-1} 与 2849 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 反对称与对称伸缩振动吸收峰, 1700 cm^{-1} 处则为 $-\text{CO}$ 特征吸收峰。表面修饰后的锌铝涂层红外光谱结果表明,在 3600 – 3200 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 2918 cm^{-1} 与 2849 cm^{-1} 处的吸收峰与硬脂酸的特征吸收峰一致,而 1538 cm^{-1} 与 1398 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰可推断为 $-\text{COO}-\text{Al}$ 、 $-\text{COO}-\text{Zn}$ 振动吸收峰^[17-20]。红外光谱分析结果表明,锌铝涂层经硬脂酸乙醇溶液浸泡后成功接枝了疏水性硬脂酸烷基长链,形成了低表面能的超疏水涂层。

2.3 腐蚀电化学行为

使用交流阻抗分析软件ZSimpWin中相似等效电路(图6)对修饰前后锌铝涂层阻抗曲线进行拟合,其示意图如图6所示。图6a中的 Q_{CPE1} 为超疏水涂层电容, R_c 为超疏水涂层电阻, Q_{CPE2} 为涂层双电层电容;图6b中的 Q_{CPE1} 为涂层电容, C_{dl} 为涂层双电层电容, R_s 都为溶液电阻, R_{ct} 都为电荷转移电阻。根据以上的研究结果,超疏水锌铝涂层除了表面自组装生成一层疏水分子层外,其它界面性质与锌铝涂层相同。此外,拟合结果表明,修饰前/后锌铝涂层阻抗曲线拟合误差分别为 3.80×10^{-4} 和 2.3×10^{-3} ,说明该组等效电路能够有效反应修饰前后锌铝涂层的结构。

图7给出了锌铝涂层和超疏水锌铝涂层的阻抗曲线的拟合结果。可以看出,在部分高频区锌铝涂

层的阻抗大于超疏水锌铝涂层,而在低频区超疏水涂层阻抗则明显高于锌铝涂层。高频区对应涂层电容电阻,故可能是硬脂酸分子自组装形成的超疏水膜不均匀且破坏了部分钝化层,使腐蚀介质更易与锌铝接触反应;低频区对应的是电荷转移电阻 R_{ct} (电化学反应),在ZSimpWin拟合参数中两者 R_{ct} 分别为 $11.59\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $159.2\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$,可见超疏水涂层主要在界面电化学反应中起作用,通过阻止腐蚀产物的脱落和溶解来提高电荷转移电阻^[21-23],从而提高了防腐性。

将硬脂酸修饰前后的锌铝涂层分别在3.5%NaCl溶液中进行动电位极化测试,结果如图8所示。图8表明,硬脂酸修饰前后的锌铝涂层的阴极极化曲线没有明显的差别,均为氧还原过程,腐蚀电位相差约0.1 V。但是两种涂层的阳极极化曲线有明显的不同,其中硬脂酸修饰的锌铝涂层在 $-1.0 \sim -1.5\text{ V}$ 电位区间出现明显的钝化行为,表明锌铝涂层表面生长的硬脂酸分子层能进一步降低腐蚀速

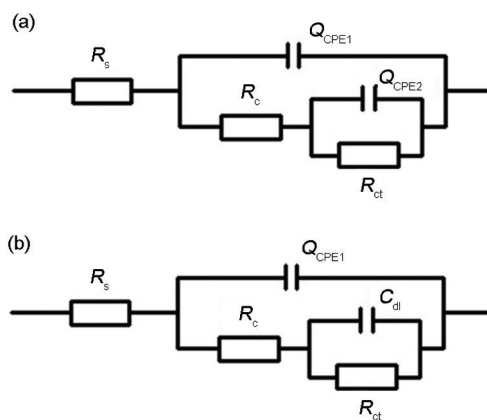


图6 超疏水锌铝涂层和锌铝涂层的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuits of (a) superhydrophobic ZnAl coating and (b) ZnAl coating

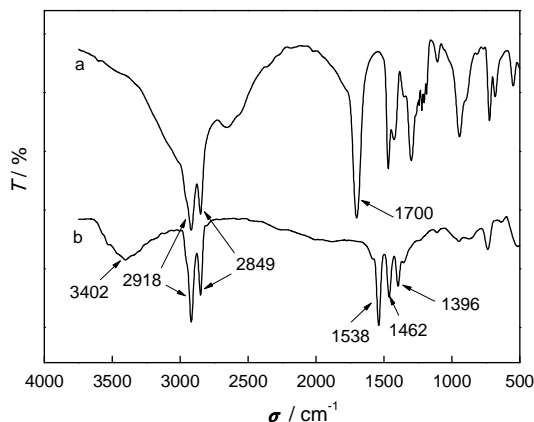


图5 硬脂酸与修饰后锌铝涂层的红外谱图

Fig.5 IR spectra of stearic acid (a) and modified Zn-Al coating (b)

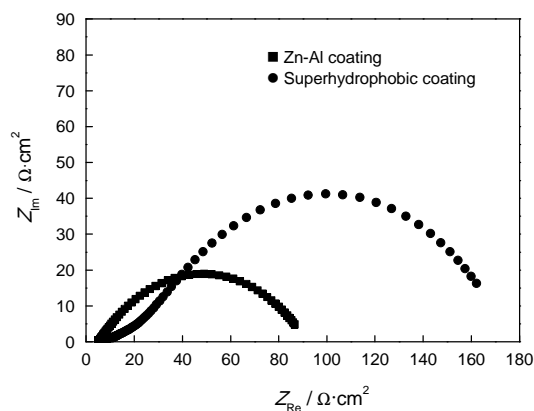


图7 锌铝涂层与超疏水锌铝涂层拟合后的Nyquist图

Fig.7 Nyquist image of Zn-Al coating and superhydrophobic Zn-Al coating

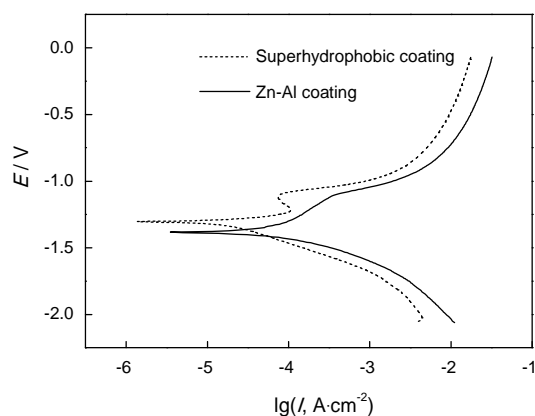


图8 锌铝涂层与超疏水锌铝涂层的极化曲线
Fig.8 Polarizations curves of Zn-Al coating and superhydrophobic Zn-Al coating

率。进一步使用 Modulab ECS 软件对极化曲线作 Tafel 曲线分析, 结果表明: 硬脂酸修饰与未修饰锌铝涂层的腐蚀电流密度分别为 $1.008 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.567 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可见硬脂酸分子层确实有一定的延缓腐蚀的作用。

3 结 论

使用硬脂酸对具有天然微/纳复合结构的锌铝涂层进行修饰, 可制备出超疏水涂层。在修饰后的表面形成了微/纳级花状结构, 水滴静态接触角达到 153.2° , 滚动角小于 10° 。涂层疏水性能得到改善的原因是, 锌铝涂层经过硬脂酸乙醇溶液浸泡后成功接枝了疏水性硬脂酸烷基长链, 从而形成了低表面能的超疏水涂层。修饰处理改善了锌铝涂层的抗腐蚀性, 因为修饰后锌铝涂层表面硬脂酸分子层阻碍了腐蚀产物的脱落与溶解, 增大了电荷转移电阻, 从而抑制了材料的腐蚀。

参 考 文 献

- W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1(1997)
- W. G. Bae, K. Y. Song, Y. Rahmawan, C. N. Chu, D. Kim, D. K. Chung, K. Y. Suh, One-step process for superhydrophobic metallic surfaces by wire electrical discharge machining, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(7), 3685(2012)
- L. J. Liu, X. R. Feng, M. G. Guo, Eco-friendly fabrication of superhydrophobic bayerite array on Al foil via an etching and growth process, *J. Phys. Chem. C*, **117**(48), 25519(2013)
- Q. Y. Yu, Z. X. Zeng, W. J. Zhao, H. Li, X. D. Wu, Q. J. Xue, Patterned tailored hydrophobic films designed by synergy effect of electrochemical deposition and chemical deposition, *Chem. Commun.*, **49**(24), 2424(2013)
- J. Lee, R. S. Fearing, Wet self-cleaning of superhydrophobic micro-fiber adhesives formed from high density polyethylene, *Langmuir*, **28**(43), 15372(2012)
- WAN Yong, WANG Zhongqian, LIU Yifang, Fabrication and tribological performance of superhydrophobic film on zinc substrate, *Journal of Inorganic Materials*, **27**(4), 390(2012)
(王勇, 王中乾, 刘义芳, 金属锌表面超疏水薄膜的制备及其摩擦学性能, *无机材料学报*, **27**(4), 390(2012))
- W. J. Zhang, Z. Y. Yu, Z. Chen, M. Li, Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure, *Mater. Lett.*, **67**(1), 327(2012)
- H. Q. Liu, S. Szunerits, W. G. X. R. Boukherroub, Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**(6), 1150(2009)
- S. T. Yohe, Y. L. Colson, M. W. Grinstaff, Superhydrophobic materials for tunable drug release: using displacement of air to control delivery rates, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(4), 1616(2012)
- CHEN Yongxiong, XU Binshi, XU Yi, ZHU Zixin, LIU Yan, The research progress of the thermal spraying Zn-Al alloy anti-corrosion coating technology, *Materials Review*, **20**(4), 70(2006)
(陈永雄, 徐滨士, 许一, 朱子新, 刘燕, 热喷涂 Zn-Al 合金防腐涂层技术的研究进展, *材料导报*, **20**(4), 70(2006))
- XIAO Yide, FU Zhiyong, ZHU Peng, XIAO Yuxing, PAN Ying, WU Jianhua, The protection performance study of the thermal spraying zinc aluminum alloy coating for steel structure, *Thermal Spray Technology*, **2**(2), 19(2012)
(萧以德, 付志勇, 朱鹏, 萧彧星, 潘莹, 伍建华, 热喷涂锌铝合金涂层对钢结构防护性能研究, *热喷涂技术*, **2**(2), 19(2012))
- LIU Yi, WEI Shicheng, WANG Yujiang, XU Binshi, Zn-Al coating corrosion electrochemical behavior research, *Journal of Functional Materials*, **42**(II), 226(2011)
(刘毅, 魏世丞, 王玉江, 徐滨士, Zn-Al 涂层腐蚀电化学行为研究, *功能材料*, **42**(II), 226(2011))
- S. T. Wang, L. Feng, L. Jiang, One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces, *Adv. Mater.*, **18**(6), 767(2006)
- M. N. Qu, B. W. Zhang, S. Y. Song, L. Chen, J. Y. Zhang, X. P. Cao, Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering materials by a solution-immersion process, *Adv. Funct. Mater.*, **17**(4), 593(2007)
- S. Barman, S. Vasudevan, Melting of saturated fatty acid zinc soaps, *J. Phys. Chem. B*, **110**(45), 22407(2006)
- S. Barman, S. Vasudevan, Mixed saturated-unsaturated alkyl-chain assemblies: solid solutions of zinc stearate and zinc oleate, *J. Phys. Chem. B*, **111**(19), 5212(2007)
- M. Muro, M. Harada, T. Okada, T. Hasegawa, Molecular rearrangement in a zinc stearate langmuir film dependent on a film preparation method studied using polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy and X-ray absorption fine structure, *J. Phys. Chem. B*, **116**(10), 3148(2012)
- F. M. Helaly, S. H. El Sabbagh, O. S. El Kinawy, S. M. El Sawy, Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers, *Materials and Design*, **32**(5), 2835(2011)
- M. S. Lim, K. Feng, X. Q. Chen, N. Q. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E. S. Gawalt, D. Korakakis, L. A. Hornak, A. T. Timperman,

- Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide, *Langmuir*, **23**(5), 2444(2007)
- 20 M. Muro, M. Harada, T. Okada, T. Hasegawa, Molecular rearrangement in a zinc stearate Langmuir film dependent on a film preparation method studied using polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy and X-ray absorption fine structure, *J. phys. chem. B*, **116**(10), 3148(2012)
- 21 H. Katayama, S. Kuroda, Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn-Al coatings exposed in a coastal area, *Corrosion Science*, **76**, 35(2013)
- 22 WANG Jun, LI Ning, WANG Jia, XU Likun, The effect of organic coatings on corrosion resistance of thermal sintered zinc aluminum coating, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **29**(6), 468(2009)
(王 俊, 李 宁, 王 佳, 许立坤, 有机覆膜对热烧结锌铝涂层耐腐蚀性能的影响, *中国腐蚀与防护学报*, **29**(6), 468(2009))
- 23 XU Likun, NING Lijun, DU Ailing, LI Xiangbo, The research for corrosion behavior of rich epoxy aluminum and Zinc aluminum in NaCl solution, *Corrosion Science and Protection Technology*, **24**(6), 468(2012)
(许立坤, 宁丽君, 杜爱玲, 李相波, 环氧富铝-锌铝涂层在NaCl溶液中的腐蚀行为研究, *腐蚀科学与防护技术*, **24**(6), 468(2012))